

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 07126445
PUBLICATION DATE : 16-05-95

APPLICATION DATE : 02-11-93
APPLICATION NUMBER : 05295937

APPLICANT : AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL;

INVENTOR : ISHII NOBUNAO;

INT.CL. : C08L 23/00 C08J 7/00 C08J 7/00 C08K 3/22 C08K 5/01

TITLE : NON-HALOGENIC FLAME-RETARDANT RESIN MOLDING USED UNDER
RADIATION-EXPOSED ENVIRONMENT

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain a non-halogenic flame-retardant resin molding used under
radiation-exposed environment and having excellent radiation resistance without impairing
flame retardance.

CONSTITUTION: This resin molding is obtained by subjecting a resin composition
prepared by blending 100 pts.wt. of a polyolefin-based resin with 80-200 pts.wt. of
magnesium hydroxide and 0.5-10 pts.wt. of 2,4-diphenyl-4-methyl-1-pentene to
cross-linking treatment.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-126445

(43) 公開日 平成7年(1995)5月16日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 23/00	L D D			
C 0 8 J 7/00	3 0 1	7310-4F		
	3 0 5	7310-4F		
C 0 8 K 3/22	K E C			
5/01	K E H			

審査請求 有 請求項の数 2 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平5-295037	(71) 出願人	000001144 工業技術院長 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号
(22) 出願日	平成5年(1993)11月2日	(72) 発明者	石井 伸尚 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古 河電気工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 放射線被曝環境下用非ハロゲン系難燃性樹脂成形体

(57) 【要約】

【目的】 優れた耐放射線性を有する放射線被曝環境下用の非ハロゲン系難燃性樹脂成形体を提供する。

【構成】 ポリオレフィン系樹脂100重量部に対して、水酸化マグネシウム80～200重量部および2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン0.5～10重量部を配合した樹脂組成物に、架橋処理を施したことを特徴とする。

【効果】 放射線被曝環境下において難燃性が何ら阻害されることなく、優れた耐放射線性を有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリオレフィン系樹脂100重量部に対して、水酸化マグネシウム80～200重量部および2, 4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン0. 5～10重量部および所望量の架橋剤を配合した樹脂組成物に、加熱による架橋処理を施したことを特徴とする放射線被曝環境下用非ハロゲン系難燃性樹脂成形体。

【請求項2】 ポリオレフィン系樹脂100重量部に対して、水酸化マグネシウム80～200重量部および2, 4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン0. 5～10重量部を配合した樹脂組成物に、電子線照射による架橋処理を施したことを特徴とする放射線被曝環境下用非ハロゲン系難燃性樹脂成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、放射線被曝環境下において優れた耐放射線性を発揮する放射線被曝環境下用非ハロゲン系の難燃性樹脂成形体に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来から、原子力発電所を始めとする放射線被曝環境で使用される電線・ケーブルは、その電気絶縁物が耐放射線性に優れていることが要求されている。また同時に、高い安全性を維持するため、万一の火災時にも優れた耐燃性を有していることが要求されている。これらの要求を満たすため、現用材では、ポリエチレン等のポリオレフィン樹脂にハロゲン系難燃剤を配合した難燃性樹脂組成物が使用されている。しかしながら、このようなハロゲン系難燃剤配合の組成物による成形体は、燃焼時に金属腐食性ガスや多量の煙を発生するなどの問題があった。一方、最近、ポリオレフィン樹脂に金属水和物を多量に配合した非ハロゲン系の難燃性樹脂組成物の開発・実用化が進んでいる。このような非ハロゲン系の難燃性樹脂組成物を用いた成形体は、燃焼時の発煙量も少なく、金属腐食性を示すハロゲン系ガスを発生させないなどの利点があるため、高度の安全性を必要とする原子力発電所などの用途にも、その応用が期待されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、このような従来の非ハロゲン系の難燃性樹脂成形体は、大量の放射線を被曝すると非常に脆くなり、特に伸び特性が低下し、その実用性が著しく低下する欠点があった。本発明は、従来の非ハロゲン系の難燃性樹脂成形体に見られた放射線劣化性に着目し、放射線被曝環境下において優れた耐放射線性を発揮する放射線被曝環境下用の非ハロゲン系難燃性樹脂成形体を提供することを目的とするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、上記目的達成のため鋭意検討した結果、ベンゼン環のπ電子が放射線

に対して安定化効果をもつことに着目し、架橋反応を利用して非ハロゲン系の難燃性樹脂組成物に、このベンゼン環を有するモノマーを導入することで成形体の耐放射線性を向上させ得たものである。即ち、本発明の放射線被曝環境下用の非ハロゲン系難燃性樹脂成形体は、ポリオレフィン系樹脂100重量部に対して、水酸化マグネシウム80～200重量部および2, 4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン0. 5～10重量部および所望量の架橋剤を配合した樹脂組成物に、加熱による架橋処理を施してなることを特徴とするものである。

【0005】 また、本発明の他の放射線被曝環境下用の非ハロゲン系難燃性樹脂成形体は、ポリオレフィン系樹脂100重量部に対して、水酸化マグネシウム80～200重量部および2, 4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン0. 5～10重量部を配合した樹脂組成物に、放射線照射による架橋処理を施してなることを特徴とするものである。

【0006】 本発明におけるポリオレフィン系樹脂としては、水酸化マグネシウムの高配合が可能なのであれば、特に限定されるものでないが、好ましいものとしては、極低密度ポリエチレン(VLDPE)、エチレン-エチルアクリレート共重合体(E EA)、エチレン-酢酸ビニル共重合体(E VA)、エチレン-メチルアクリレート共重合体(E MA)等が挙げられる。難燃性付与剤として、水酸化マグネシウムを配合する理由は、水酸化マグネシウム以外の金属水和物では、得られる成形体の電気特性が低下するためである。また、水酸化マグネシウムの配合量は、ポリオレフィン系樹脂100重量部に対して80～200重量部が好ましく、80重量部未満では、得られる成形体の難燃性が不十分であり、200重量部を超えた量であると、得られる成形体の機械的特性が著しく低下する等の問題がある。なお、水酸化マグネシウムの粒径は、平均粒径で0. 8～5 μm程度のものが好ましい。

【0007】 また、2, 4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテンの配合量は、ポリオレフィン系樹脂100重量部に対して、0. 5重量部～10重量部が好ましく、0. 5重量部未満では、得られる難燃性樹脂成形体への耐放射線性付与効果が薄く、また、10重量部を超えて多量に配合しても耐放射線性付与効果の一層の向上は認められず、反面、組成物の架橋度が大きく低下するようになり、実用的な機械的強度をもった成形体が得られなくなる。

【0008】 本発明の樹脂成形体は、架橋剤を用いる化学架橋法または電子線等を照射する放射線照射架橋法によって架橋処理が施される。架橋剤を用いる化学架橋法の場合では、例えばジクミルパーオキサイド(DCP)、t-ブチルパーオキサイド、α, α'-ビス(t-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル)ベンゼン、m-(t-ブチルパーオキシイソプロピル)イソブ

3

ロビルベンゼン等の有機過酸化物を架橋剤として用い、その配合量はポリオレフィン系樹脂100重量部に対して、0.5～10重量部程度を配合すればよい。なお、化学架橋法および放射線照射架橋法などにより架橋処理すると、架橋反応だけでなく、ポリマー鎖の切断反応が生起し、架橋反応が阻害される場合があるため、架橋処理時にポリマー鎖の切断反応を抑制し、架橋反応を促進する効果のある架橋助剤を併用するのが好ましい。このような目的に用いられる好ましい架橋助剤としては、トリアリルイソシアネート(TAIC)、トリアリルシアヌレート(TAC)、トリメチロールプロパントリメタ

【0009】

【作用】本発明の放射線被曝環境下用の非ハロゲン系難燃性樹脂成形体では、配合した2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテンが、架橋処理時にその分子内の二重結合の部分を経由してポリオレフィン系樹脂にグラフトしてベンゼン環を有する2,4-ジフェニル-4-メ

4

チル-1-ペンテンが樹脂中に導入されると共に、架橋反応に関与する架橋助剤的な働きをして、架橋した成形体の耐放射線性を向上させる。

【0010】

【実施例】以下、本発明を実施例を挙げて説明する。

〈実施例1～5、比較例1～5〉表1に示す各成分をそれぞれ混合した組成物をロールで均一に混練した後、温度160℃、30分間プレス成形して試験用架橋物シートをそれぞれ作製した。こうして作製した試験用架橋物シートについて、機械的特性、難燃性、耐放射線性を測定評価した。得られた結果を表1に併記する。なお、一般に、ケーブルの絶縁体やシースの引張強度は、JIS規格ではポリエチレンやポリ塩化ビニルでは10MPa程度以上が要求される。また、伸びについては、曲げに対するフレキシビリティが必要なことから、γ線照射後の伸び率が高いほど良い。

【0011】

【表1】

	実施例					比較例				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
配合重量部	エチレン酢酸ビニル共重合体 ¹⁾									
	100	100	100	—	—	100	100	100	100	—
	極低密度ポリエチレン ²⁾									
	—	—	—	100	100	—	—	—	—	100
	水酸化マグネシウム ³⁾									
	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
特 性	2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン									
	2	5	10	5	10	—	—	—	15	—
	トリアリルイソシアヌレート									
	—	—	—	—	2	—	2	5	—	2
	ジクミルパーオキシサイド									
	2.5	5	5	2	2	2	2	2.5	5	2
特 性	その他 ⁴⁾									
	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
	酸重合指数									
	29.4	28.4	27.6	25.9	25.4	28.1	28.5	28.5	27.2	25.9
	引張強度 (MPa)									
	14.3	12.6	11.6	13.7	12.7	13.3	15.1	14.6	8.7	15.7
特 性	伸 び (%)									
	560	598	640	552	640	535	510	495	730	505
	総γ線照射線量 ⁵⁾ 1.0×10 ⁶ Gy									
	11.6	11.5	11.0	11.3	10.7	10.7	12.3	11.7	/ ⁶⁾	9.3
	引張強度 (MPa)									
	320	333	393	204	252	195	243	221	/ ⁶⁾	65
特 性	伸 び (%)									
	8.8	8.1	7.8	10.0	9.6	11.4	10.5	10.3	/ ⁶⁾	11.2
178 185 250 155 168 132 153 135 / ⁶⁾ 50>										

1) 三井化学株式会社製: MI, 0.8g/10min, VA含有量 28%
 2) 日本エチレン株式会社製: MI, 0.4g/10min, 密度 0.9092/cm³
 3) 協和化学株式会社製: 商品名 キスマス5J
 4) スチレン系芳香族ポリマー、2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテンを配合し化学架橋処理した実施例1～3の成形体は、γ線総照射線量が1.0×10⁶ Gyで、その引張強度は11.0～11.6 MPaを保有し、伸びも320～393% (γ線照射線前の56～62%) の高い伸びを保持していた。また、γ線総照射線量が2.25×10⁶ Gyでも、その引張強度は7.8～8.8 MPaを保有し、伸びも178～250% (γ線照射線前の30～39%) の伸びを保持していた。これに対して、2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテンを配合しない比較例1～3の成形体は、γ線総照射線量が1.0×10⁶ Gyで、その引張強度は10.7～12.3 MPaと本発明の実施例品と同等の引張強度を保有していたが、伸びは195～243% (γ線照射線前の36～48%) に大幅に低下した。そして、γ線総照射線量が2.25×10⁶ Gyでは、その引張強度は10.5～11.2 MPaを保有し、伸びも11.2%以下に低下した。
 5) γ線照射線量は、Co⁶⁰線源により線量率1×10⁴ Gy/hとした。
 6) γ線照射線量は、Co⁶⁰線源により線量率1×10⁴ Gy/hとした。

【0012】表1から明らかなように、ポリオレフィン系樹脂としてエチレン酢酸ビニル共重合体を用い、これに、2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテンを配合し化学架橋処理した実施例1～3の成形体は、γ線総照射線量が1.0×10⁶ Gyで、その引張強度は11.0～11.6 MPaを保有し、伸びも320～393% (γ線照射線前の56～62%) の高い伸びを保持していた。また、γ線総照射線量が2.25×10⁶ Gyでも、その引張強度は7.8～8.8 MPaを保有

し、伸びも178～250% (γ線照射線前の30～39%) の伸びを保持していた。これに対して、2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテンを配合しない比較例1～3の成形体は、γ線総照射線量が1.0×10⁶ Gyで、その引張強度は10.7～12.3 MPaと本発明の実施例品と同等の引張強度を保有していたが、伸びは195～243% (γ線照射線前の36～48%) に大幅に低下した。そして、γ線総照射線量が2.25×10⁶ Gyでは、その引張強度は10.5～11.2 MPaを保有し、伸びも11.2%以下に低下した。

4 MPaとあまり低下しなかったが、伸びは132～153% (γ線照射前の24～30%) と大幅に低下したものとなった。また、2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテンの配合量が、本発明での規定量より多い配合量である比較例4の成形体は、架橋阻害によりγ線照射前の引張強度の初期値が、既に8.7 MPaと一段と低いものであった。

【0013】また、ポリオレフィン系樹脂として極低密度ポリエチレンを用いた実施例4～5および比較例5では、実施例4～5の成形体は、γ線総照射線量が 1.0×10^6 Gyで、その引張強度は10.7～11.3 MPaを保有し、伸びも204～252% (γ線照射前の39～43%) と高い伸びを保持していた。これに対して、2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテンを配合しない比較例5の成形体は、γ線総照射線量が 1.0×10^6 Gyで、その引張強度は9.3 MPaと大幅に低下し、伸びも65%と (γ線照射前の19%) に大*

*幅に低下した。そして、γ線総照射線量が 2.25×10^6 Gyでは、その引張強度は11.2 MPaとあまり低下しなかったが、伸びは50%以下と (線照射前の9%以下) 大幅に低下したものとなった。

【0014】 (実施例6～7、比較例6～7) 表2に示す各成分をそれぞれ混合した組成物をロールで均一に混練した後、帯状に取り出し、これを粒状 (角ペレット) 化した。次に、この粒状ペレットを押出機を用いて太さ2 mm² の導体上に外径が3.4 mmとなるように押出被覆して絶縁電線を製造した。次に、この製造した絶縁電線に照射量15 Mrad、加速電圧750 keVの条件下で電子線照射して架橋処理した。以上のようにして製造した架橋絶縁電線について、機械特性、難燃性、耐放射線性等を測定した。得られた結果を表2に併記する。

【0015】

【表2】

			実施例		比較例	
			6	7	6	7
配合重量部	エチレン-酢酸ビニル共重合体 ¹⁾		90	90	90	90
	変性直鎖状低密度ポリエチレン ²⁾		10	10	10	10
	水酸化マグネシウム ³⁾		120	120	120	120
	2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン		2	5	—	15
	トリアリルイソシアヌレート		—	—	2	—
	ジクミルパーオキサイド		—	—	—	—
	その他 ⁴⁾		5	5	5	5
特性	酸素指数		29.4	28.5	29.4	27.2
	引張強度 (MPa)		13.5	11.9	14.4	6.6
	伸 び (%)		503	623	435	716
	総γ線照射線量 ⁵⁾ 1.0×10^6 Gy	引張強度 (MPa)	13.6	11.3	10.7	— ⁵⁾
		伸 び (%)	368	385	180	— ⁵⁾
	総γ線照射線量 ⁵⁾ 2.25×10^6 Gy	引張強度 (MPa)	10.8	11.5	12.9	— ⁵⁾
		伸 び (%)	88	105	50>	— ⁵⁾

¹⁾ 三井化学ポリケミカル製: M1.0.8g/10min. VA含有量 28%

²⁾ 日石化学製LLDPB: M1.1.0g/10min. 密度 0.92g/cm³

³⁾ 協和化学製: 商品名 キスマ5J

⁴⁾ ステアリン酸アミド 1重量部、利(2,2,4-トリメチル-1,2-ジフェニル) 4重量部、

カーボン 4重量部

⁵⁾ 初期値で10 MPaを下回っているため試験せず。

⁶⁾ γ線照射量は、Co⁶⁰線源により線量率 1×10^6 Gy/H

【0016】表2から明らかなように、実施例6～7の架橋絶縁電線の絶縁体は、γ線総照射線量が 1.0×10^6 Gyで、その引張強度は11.3～13.6 MPa

とγ線照射処理前とほとんど変わらず、また、伸びは368～385% (γ線照射処理前の61～73%) を保有していた。そして、γ線総照射線量が 2.25×10^6

⁹ Gyでは、その引張強度は10.8~11.5MPaを保有し、伸びも88~105% (γ線照射前の16~17%)を保有していた。これに対して、2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテンを配合しない比較例6の絶縁体は、γ線総照射線量が 1.0×10^6 Gyで、その引張強度は10.7MPaを保有していたが、伸びは180%と (γ線照射処理前の41%) 大幅に低下した。そして、γ線総照射線量が 2.25×10^6 Gyでは、その引張強度は12.9MPaと高くなり、伸びは50%以下と (γ線照射処理前の11%以下) 大幅に低下したものとなった。また、2,4-ジフェニル-

4-メチル-1-ペンテンの配合量が、本発明での規定量より多い配合量である比較例7の絶縁体は、架橋阻害によりγ線照射前の引張強度の初期値が、既に6.6MPaと一段と低いものであった。

【0017】

【発明の効果】以上、実施例から明らかなように、本発明の放射線被曝環境下用の非ハロゲン系難燃性樹脂成形体は、放射線被曝環境下において難燃性が何ら阻害されことなく、優れた耐放射線性を有するものであり、その実用的価値は極めて大きいものである。